

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kim, Jang-Sub

Serial No. Not yet assigned

Group Art Unit: Not yet assigned

Filed: September 5, 2003

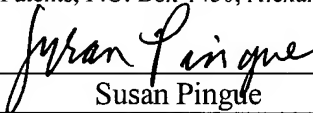
Examiner: Not yet assigned

Title: ORGANIC ELECTRO LUMINESCENCE DISPLAY USING METALLOCENE COMPOUND

EXPRESS MAIL NUMBER: EV 301143560 US

DATE OF DEPOSIT: September 5, 2003

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service "EXPRESS MAIL Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.



Susan Pingu

* * *

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NO.

MONTH/DAY/YEAR

Korea

2002-0053538

September 5, 2002

Attorney Docket No.: 1190860-991230

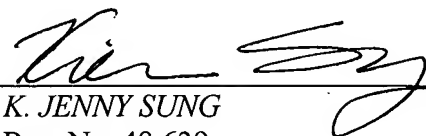
A Certified copy of the corresponding Convention Application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

GRAY CARY WARE & FREIDENRICH LLP

Dated: September 5, 2003

By



K. JENNY SUNG

Reg. No. 48,639

Attorney for Applicant

GRAY CARY WARE & FREIDENRICH
2000 University Avenue
Palo Alto, CA 94303-2248
Telephone: (650) 833-2121
Facsimile: (650) 833-2001



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0053538
Application Number

출 원 년 월 일 : 2002년 09월 05일
Date of Application SEP 05, 2002

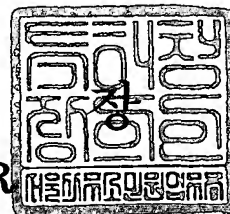
출 원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 08 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002.09.05
【발명의 명칭】	메탈로센 화합물을 이용한 유기전계발광소자
【발명의 영문명칭】	ORGANIC ELECTRO LUMINESCENCE DISPLAY USING METALLOCENE COMPOUND
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	김원근 , 박종하
【포괄위임등록번호】	2002-036528-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김장섭
【성명의 영문표기】	KIM, JANG SUB
【주민등록번호】	650220-1268710
【우편번호】	445-974
【주소】	경기도 화성군 태안읍 병점리 신미주아파트 102동 1603호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	17 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 메탈로센 화합물을 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기금속 화합물인 메탈로센을 분자내에 접목시킨 새로운 화합물을 발광재료로 사용하여 광전도도와 p형 반도체 물질로 사용될 수 있고 동시에 우수한 발광체의 역할을 수행할 수 있어 단순한 구조의 유기전계발광소자를 제조할 수 있는 새로운 메탈로센 화합물을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

메탈로센 화합물, 유기전계발광소자

【명세서】**【발명의 명칭】**

메탈로센 화합물을 이용한 유기전계발광소자{ORGANIC ELECTRO LUMINESCENCE DISPLAY USING METALLOCENE COMPOUND}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래 저분자계 물질을 유기발광재료로 적용한 저분자 유기발광소자의 단면도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 메탈로센 화합물을 유기발광재료로 적용한 고분자 유기발광소자의 단면도를 나타낸 것이다.

【도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명】

1: 기판 2: 양극

3: 정공주입층(HIL) 4: 정공 수송층(HTL)

5: 유기 발광층(EML) 6: 전자 수송층(ETL)

7: 전자 주입층(EIL) 8: 음극

9: 고분자 유기 발광층(Polymer EML)

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <9> 본 발명은 메탈로센 화합물을 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 메탈로센 화합물을 발광재료로 사용하여 단순한 구조의 유기전계발광소자를 제조할 수 있는 메탈로센 화합물을 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- <10> OLED (Organic Electro Luminescence Display)는 전극으로 주입되는 전기 에너지를 이용하여 양극사이에 존재하는 유기 발광체로부터 빛 에너지를 얻는다는 기본 개념에 근거를 두고 있다. LCD와는 달리 OLED는 자발광형이며 고속 응답과 시야각이 넓고 고콘트라스트(high contrast) 및 2 mm이하의 아주 얇은 플렉서블 디스플레이(flexible display)를 실현할 수 있어 차세대 평판 디스플레이(FPD; Flat Panel Display)의 주역으로 떠오르고 있다.
- <11> OLED에 쓰이는 유기 발광 물질은 크게 저분자계 화합물과 고분자계 화합물로 분류된다. 상기 저분자계 화합물을 대표하는 물질은 코닥에서 개발한 녹색발광 알루미늄 퀴놀린 유도체인 $Al(HQ)_3$ (여기서, HQ는 8-히드록시퀴놀린이다)이며, 상기 고분자계 화합물을 대표하는 물질은 CDT (Cambridge Display Technology)에서 개발된 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene: PPV)가 있다.
- <12> 1980년대 중반부터 본격적으로 개발되어진 저분자 유기 EL에 비하여 고분자 유기 EL 소재 개발은 아직 초기 단계 수준이다. 그런데, 소자(device) 제작 공정에서 저분자 유기 EL은 발광층 외에 전자와 전송 주입층 및 수송층을 필요로 하지만 고분자 유기 EL

발광체는 고유 특성인 원자 사이의 이중결합 (π -결합, 공명 구조)으로 인해 단순한 유기 EL 구조가 가능하다. 즉 전기 양극 사이에 고분자 유기 EL을 스핀코터(spin coater) 또는 잉크젯(ink jet)을 이용하여 성막함으로써 보다 쉽게 유기 EL 소자(device)를 구현할 수 있다.

<13> 고분자 계열 발광 재료로 분자 내에 π -전자 공명 구조를 지닌 전도성 고분자에 대한 많은 연구와 개발이 진행되고 있다. 지금까지 알려진 재료는 PPV 와 PPV 유도체, 폴리(3-알킬-티오펜) (PAT)와 그 유도체, 및 폴리(9,9-디알킬 플루오렌) (PDAF) 등이 있으며, 이 화합물들의 특징은 쉽게 용매에 녹아 기판 상에 얇은 막을 형성할 수 있다는 점이다. 또한 측면고리가 다른 것으로 선택함으로써 청색, 녹색, 적색의 원하는 발광을 얻을 수 있다.

<14> 따라서, 단순한 구조의 유기 발광소자를 개발하기 위해서는 새로운 물성을 갖는 고분자 발광재료의 연구가 계속적으로 필요한 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

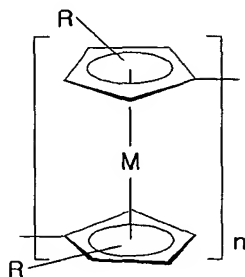
<15> 본 발명은 상기 종래 기술과 같은 문제점을 해결하기 위하여, 광전도도와 p형 반도체 물질로 사용될 수 있고 동시에 우수한 발광체의 역할을 수행할 수 있어 단순한 구조의 유기전계발광소자를 제조할 수 있는 새로운 메탈로센 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 양극과 음극사이에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다:

<17> [화학식 1]

<18>

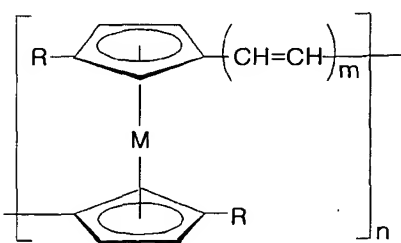


<19> 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 수소, 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, M은 주기율표상의 전이금속 또는 비금속이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<20> 또한, 본 발명은 양극과 음극사이에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다:

<21> [화학식 2]

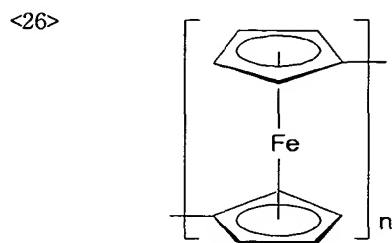
<22>



<23> 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, M은 주기율표상의 전이금속 또는 비금속이며, m은 1 내지 100의 정수이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<24> 바람직하게는, 본 발명은 양극과 음극사이에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다:

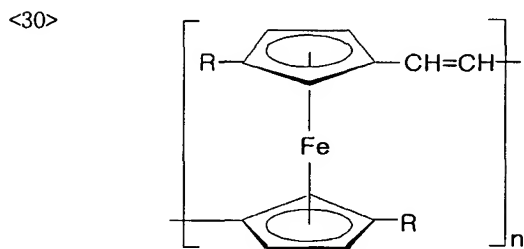
<25> [화학식 3]



<27> 상기 식에서, n은 1 내지 100의 정수이다.

<28> 바람직하게는, 본 발명은 양극과 음극사이에 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다:

<29> [화학식 4]



<31> 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<32> 또한, 본 발명은 상기 고분자 유기전계발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

이때, 상기 표시장치는 평판 디스플레이(FPD; Flat Panel Display)인 것이 바람직하다.

<33> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

<34> 본 발명에서는 유기금속 화합물인 메탈로센을 분자 내에 접목시킨 새로운 개념의 고분자 유기 금속 EL 화합물과 이 화합물을 이용한 유기발광소자를 특징으로 한다.

<35> 메탈로센은 탄소수 5개로 이루어진 5각형의 고리 2개 사이에 금속 원자 1개가 포함된 샌드위치 구조를 지닌 화합물로, 이를 이용한 고분자 화합물은 전기 전도를 보여 준다.

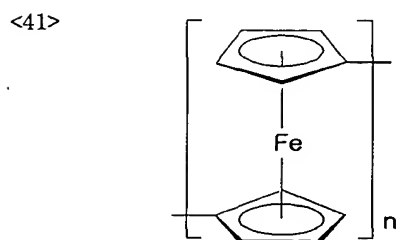
<36> 따라서, 본 발명은 이러한 점을 이용하여 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4의 화합물을 유기전계발광소자의 고분자 재료로 이용하는 것을 특징으로 한다.

<37> 본 발명에 따른 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4의 화합물은 모두 용매에 대한 용해도 증가와 산화 상태의 변환에 따라 광전도도와 p형 반도체 성질을 나타내며, 또한 고분자 계열 발광 재료로서의 성질은 알려져 있지 않았지만, 분자 내에 전자 공명 구조를 지녀 종래의 고분자 계열 발광재료와 비교하여 충분한 발광 능력을 보여 준다. 또한, 본 발명은 중심 금속을 다른 전이 금속으로 치환하여 새로운 성질을 (예: 발광 파장) 갖는 고분자 유기 금속 EL 화합물을 얻을 수 있다.

<38> 상기 화학식 1의 화합물인 폴리(메탈로세닐렌)(poly(metallocenylene))의 바람직한 일례를 들면, 사이클로펜틸렌기의 4개 수소 원자 중 하나를 헥실(hexyl)기로 치환하여 얻은 폴리(1,1'-디헥실페로세닐렌)이 있다.

<39> 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 R이 모두 수소이고 M이 Fe인 하기 화학식 3의 메탈로센 화합물인 것이 가장 바람직하다.

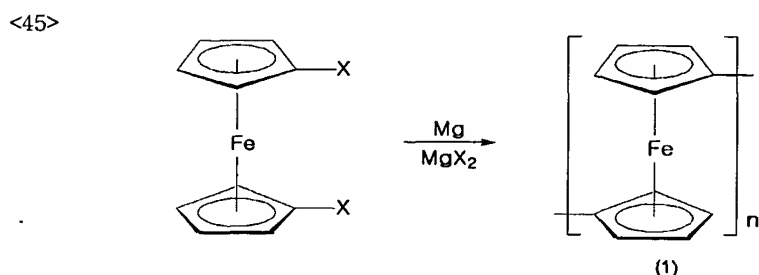
<40> [화학식 3]



<42> 상기 식에서, n 은 1 내지 100의 정수이다.

<43> 하기 반응식 1은 화학식 3의 화합물인 폴리(페로세닐렌)(poly(ferrocenylene))의 합성에 대한 반응경로를 나타내는 것이다.

<44> [반응식 1]



<46> 상기 반응식 1에서, X 는 Br 또는 I이다.

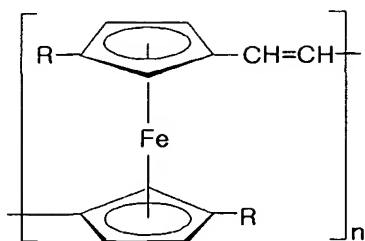
<47> 상기 반응식 1과 같은 경로를 통해 얻어진 화학식 3의 화합물은 갈색의 고분자 화합물이며, 이는 용매에 쉽게 녹으며 반응 조건에 따라 결정성 및 비결정성을 갖는다. 또한, 상기 화학식 3의 화합물은 산화제에 의한 산화 반응 후 전기 전도도($\sigma = 10^{-2}$ Scm)를 갖는다.

<48> 또한, 본 발명은 샌드위치 구조 사이에 π -결합을 갖는 에틸렌기를 도입하여 새로운 고분자 계열 발광 재료로서 상기 화학식 2의 화합물인 폴리(메탈로세닐렌비닐렌)(poly(metallocenylenevinylene))을 얻을 수 있다.

<49> 본 발명에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 M 이 Fe이고, m 이 1인 하기 화학식 4의 메탈로센 화합물인 것이 가장 바람직하다.

<50> [화학식 4]

<51>



<52> 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

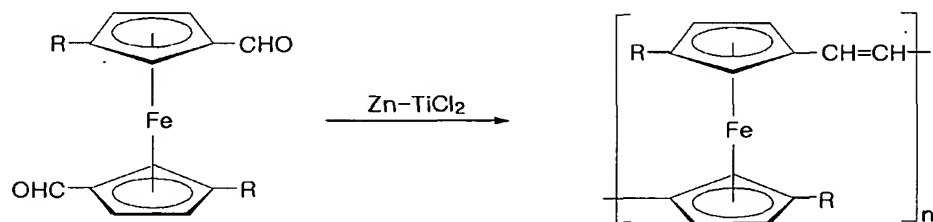
<53> 하기 반응식 2는 화학식 4의 화합물인

폴리(페로세닐렌비닐렌)(poly(ferrocenylenevinylene))의 반응경로를 나타내는 것이다.

상기 화학식 4의 화합물은 전기 전도도가 $\sigma = 10^{-2}$ Scm를 갖는다.

<54> [반응식 2]

<55>



<56> 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<57> 상기 화학식 4에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 $-C_2H_5$, $-C_5H_{13}$, 또는 $C_{12}H_{25}$ 인 것이 바람직하다.

<58> 본 발명의 유기발광소자는 도 2에 나타난 바와 같이, 아래로부터 기판, 양극, 고분자 유기 발광층, 및 음극을 포함한다. 본 발명은 양극과 음극사이에 위치한 고분자 유

기 발광층에 본 발명의 화합물을 사용하여 간단한 방법으로 단순한 구조의 유기발광소자를 제조할 수 있다.

<59> 이하, 본 발명의 유기발광소자의 제조방법의 바람직한 일례를 들면, 다음과 같다.

<60> 먼저, 본 발명은 글래스 등의 기판 위에 양극물질로 된 박막을 10 내지 200 nm로 증착 또는 스퍼터링하여 양극을 제작한다. 이때, 양극물질로 사용되는 것은 전도성을 가지며 일함수가 비교적 높은 물질 중에서 선택되는 것을 사용하며, 예를 들면 인듐-주석 산화물 (indium tin oxide), 인듐-아연 산화물 (indium zinc oxide), 주석 산화물 (tin oxide) 등의 금속 산화물이 사용될 수 있으며, 알루미늄, 크롬, 등의 금속 및 그들의 혼합물이 사용될 수도 있다.

<61> 이후, 상기 양극판에 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4의 화합물, 또는 이들의 혼합물을 스핀코터 또는 잉크젯 등의 방법을 이용하여 5nm 내지 5 μ m의 두께로 성막함으로써 고분자 유기발광층을 형성한다. 상기 스핀코터(Spin coater)법은 TFT-LCD의 포토레지스트 프로세스에도 이용되는 방법으로, 장치도 간단하고 더구나 큰 기판 위에 균일한 막을 형성할 수 있다.

<62> 마지막으로, 상기 고분자 유기발광층 위에 음극 물질로 된 박막을 10 내지 200 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성시킴으로써, 유기발광소자를 제조한다. 상기 음극에 사용되는 물질은 일함수가 비교적 작은 전도성 물질이 바람직하며, 예를 들면 마그네슘, 칼슘, 리튬, 알루미늄, 인듐 등이 있으며 또한 그들의 혼합물도 가능하다. 또한, 투과도를 위해 금속성 음극 위에 투명한 전극, 예를 들어 인듐-주석 산화물 또는 인듐-아연 산화물을 박막 증착하여 사용할 수 있다.

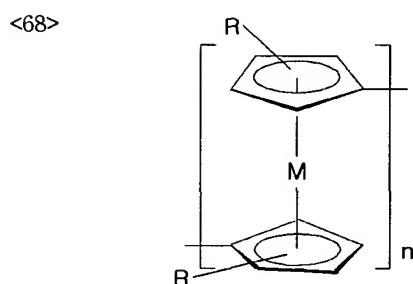
<63> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

<64> [실시예]

<65> 실시예 1

<66> 도 2에 도시한 바와 같이, 투명 글래스 기판 위에 ITO (Indium tin Oxide)를 사용하여 양극을 형성하였다. 이후, 그 위에 상기 화학식 1a의 화합물을 스핀코터를 이용하여 30 nm의 두께로 도포하여 고분자 유기 발광층을 형성시켰다. 다음에 전극층인 Al 을 10 nm의 두께로 증착하여 고분자 유기발광소자를 제조하였다.

<67> [화학식 1a]



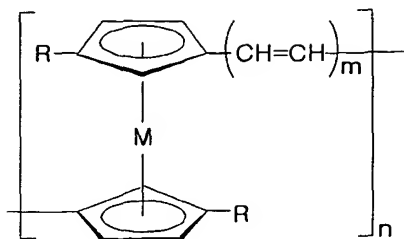
<69> 상기 식에서, R은 동시에 $-C_2H_5$ 이며, M은 주기율표 상의 전이금속 또는 비금속이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<70> 실시예 2

<71> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 2a의 화합물을 사용하여 고분자 유기발광소자를 제조하였다.

<72> [화학식 2a]

<73>



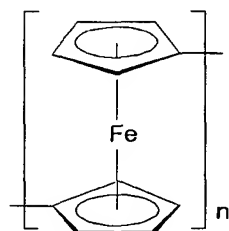
<74> 상기 식에서, R은 동시에 $-C_2H_5$ 이며, M은 주기율표 상의 전이금속 또는 비금속이며, m은 1 내지 100의 정수이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

<75> 실시예 3

<76> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 3a의 화합물을 사용하여 고분자 유기발광소자를 제조하였다.

<77> [화학식 3a]

<78>



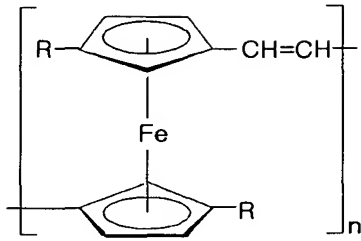
<79> 상기 식에서, n은 1 내지 100의 정수이다.

<80> 실시예 4

<81> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 4a의 화합물을 사용하여 고분자 유기발광소자를 제조하였다.

<82> [화학식 4a]

<83>



<84> 상기 식에서, R은 동시에 $-C_2H_5$ 이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

【발명의 효과】

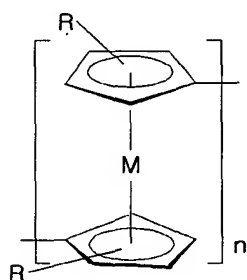
<85> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 유기금속 화합물인 메탈로센을 분자내에 접목시킨 새로운 화합물을 발광재료로 사용하여 광전도도와 p형 반도체 물질로 사용될 수 있고 동시에 우수한 발광체의 역할을 수행할 수 있어 간단한 방법으로 단순한 구조의 유기전계발광소자를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기전계발광소자는 평판 디스플레이(FPD; Flat Panel Display)와 같은 유기전계발광 디스플레이 또는 발광체를 사용하는 모든 디스플레이 공정 및 제품에 적용할 수 있고, 또한 유기 TFT를 이용한 디스플레이 공정 및 제품에 적용할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

양극과 음극사이에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 고분자 유기전계 발광소자:

[화학식 1]

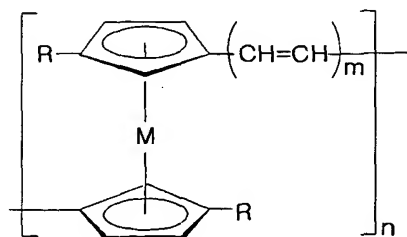


상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 수소, 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, M은 주기율표상의 전이금속 또는 비금속이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

【청구항 2】

양극과 음극사이에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 고분자 유기전계 발광소자:

[화학식 2]

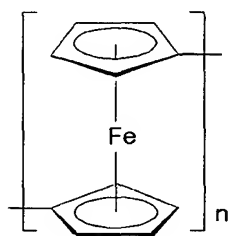


상기 식에서, R은 각각 독립적으로 또는 동시에 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, M은 주기율표 상의 전이금속 또는 비금속이며, m은 1 내지 100의 정수이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

【청구항 3】

양극과 음극사이에 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 고분자 유기전계발광소자:

[화학식 3]

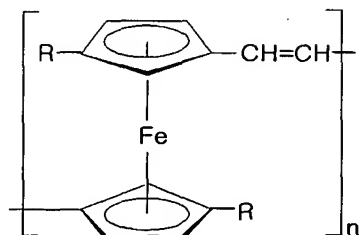


상기 식에서, n은 1 내지 100의 정수이다.

【청구항 4】

양극과 음극사이에 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 고분자 유기전계발광소자:

[화학식 4]





상기 식에서, R은 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 방향족기이며, n은 1 내지 100의 정수이다.

【청구항 5】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기발광소자는 아래로부터 기판, 양극, 고분자 유기 발광층, 및 음극으로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 유기전계발광소자.

【청구항 6】

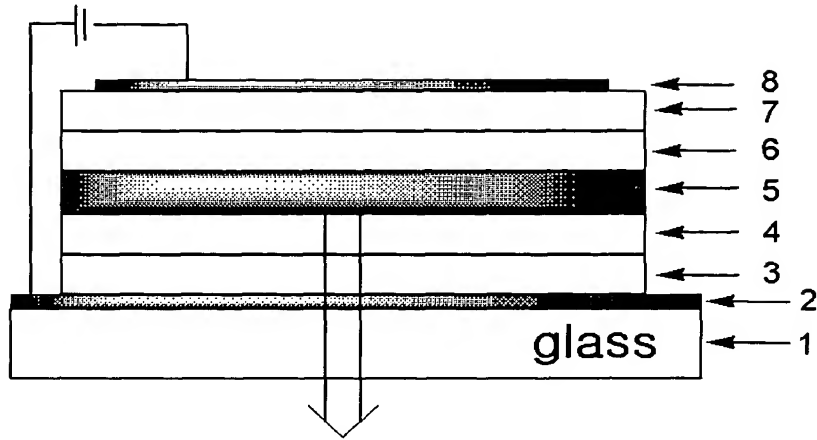
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 고분자 유기전계발광소자를 포함하는 표시장치.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 표시장치가 평판 디스플레이(FPD; Flat Panel Display)인 것을 특징으로 하는 표시장치.

【도면】

【도 1】



【도 2】

